

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-149194
(P2003-149194A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 1 N 27/404 27/416		G 0 1 N 27/30 27/46 27/30	3 4 1 K 3 1 1 A 3 2 3 3 3 1 3 4 1 J
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号	特願2001-343034(P2001-343034)	(71) 出願人 000250421 理研計器株式会社 東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 (72) 発明者 松田 裕之 東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理研計器株式会社内 (74) 代理人 100078754 弁理士 大井 正彦
(22) 出願日	平成13年11月8日 (2001.11.8)	

(54) 【発明の名称】 定電位電解式ガスセンサおよびガス検知装置

(57) 【要約】

【課題】 信頼性の高いガス検知を行うことのできる定電位電解式ガスセンサおよびガス検知装置を提供することにある。

【解決手段】 定電位電解式ガスセンサは、硫酸水溶液よりなる電解液を用いる定電位電解式ガスセンサにおいて、ガス透過膜の一面に、比表面積が $4 \sim 16 \text{ m}^2 / \text{g}$ の金粒子を焼結して得られる金焼結体層が形成されてなるガス拡散電極を備えることを特徴とする。また、ガス検知装置は、上記の定電位電解式ガスセンサを備えていることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸水溶液よりなる電解液を用いる定電位電解式ガスセンサにおいて、ガス透過膜の一面に、比表面積が $4 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ の金粒子を焼結して得られる金焼結体層が形成されてなるガス拡散電極を備えることを特徴とする定電位電解式ガスセンサ。

【請求項 2】 被検知ガスが二酸化硫黄ガスまたはホスフィンガスであることを特徴とする請求項 1 に記載の定電位電解式ガスセンサ。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 に記載の定電位電解式ガスセンサを備えていることを特徴とするガス検知装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、定電位電解式ガスセンサおよびガス検知装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 例えば、二酸化硫黄ガス、ホスフィンガスなどのガスを検知するためのガス検知装置に用いられるセンサとして、定電位電解式ガスセンサが知られている。

【0003】 定電位電解式ガスセンサの或る種のものとしては、例えば電解液を収容するための電解液収容空間を形成し、ガス透過性を有する多孔質シートによって塞がれる 2 つの開口を有するセルと、一方の多孔質シートの表面に設けられ、被検知ガスを電気分解させるための作用極と、他方の多孔質シートに設けられ、作用極に対する対極、当該他方の多孔質シートに対極と分離して設けられ、作用極の電位を制御するための参照極とを備えるものが広く用いられている。

【0004】 このような構成の定電位電解式ガスセンサは、作用極、対極および参照極が電解液に浸された状態において、当該作用極において被検知ガスが電気分解されることにより、この作用極および対極に生じる電気化学反応に起因して発生する電解電流値の大きさと、被検知ガス濃度とが比例関係にあることを利用し、電解電流値を測定することによって被検知ガス濃度を検知するものである。

【0005】 しかしながら、電解液として一般に用いられている硫酸水溶液は、高湿度環境下においては水分を吸収することによって低濃度化し、一方、低湿度環境下においては水分を放出することによって高濃度化するという湿度依存性を有しているが、作用極として金薄膜層よりなる電極が用いられる場合には、この湿度依存性に基づく電解液の濃度変化によって定電位電解式ガスセンサのガス濃度検知性能が大きく変化してしまい、という問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上のような

事情に基づいてなされたものであって、その目的は、信頼性の高いガス検知を行うことのできる定電位電解式ガスセンサおよびガス検知装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の定電位電解式ガスセンサは、硫酸水溶液よりなる電解液を用いる定電位電解式ガスセンサにおいて、ガス透過膜の一面に、比表面積が $4 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ の金粒子を焼結して得られる金焼結体層が形成されてなるガス拡散電極を備えることを特徴とする。

【0008】 本発明の定電位電解式ガスセンサにおいては、被検知ガスが二酸化硫黄ガスまたはホスフィンガスである。

【0009】 本発明のガス検知装置は、上記の定電位電解式ガスセンサを備えていることを特徴とする。

【0010】

【作用】 本発明の定電位電解式ガスセンサによれば、特定の比表面積を有する金粒子よりなる金焼結体層が形成されてなるガス拡散電極が設けられており、このガス拡散電極が作用極として作用するため、電解液である硫酸水溶液の湿度依存性に基づく濃度変化によってガス濃度検知性能が変化することが抑制されることから、信頼性の高いガス検知を行うことができる。

【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。図 1 は、本発明のガス検知装置の構成一例を示す説明図である。このガス検知装置は、定置型であって検知対象のガス（被検知ガス）を導入するためのガス導入口 11 A およびガス排出口 11 B を有するガス用セル 11 と、当該ガス用セル 11 に連結された定電位電解式ガスセンサ 20 と、当該定電位電解式ガスセンサ 20 を作動させるための制御部（図示せず）とにより構成されている。

【0012】 定電位電解式ガスセンサ 20 は、硫酸水溶液よりなる電解液を収容するための電解液収容空間 21 A を形成し、外方に伸びる円筒状の連結用部材 22 が設けられた第 1 の開口 23 と、当該第 1 の開口 23 と対向する位置に設けられた円状の第 2 の開口 24 とを有する。例えばポリカーボネート、塩化ビニルなどよりなる電解液用セル 21 を備えてなり、当該電解液用セル 21 の第 1 の開口 23 に適合する大きさを有し、この第 1 の開口 23 を塞ぐよう設けられた、電解液を透過させない第 1 のガス透過膜 31 と、当該第 1 のガス透過膜 31 の電解液収容空間 21 A に臨む表面に形成された、被検知ガスを電気分解させるための作用極 40 と、第 2 の開口 24 に適合する大きさを有し、この第 2 の開口 24 を塞ぐよう設けられた、電解液を透過させない第 2 のガス透過膜 32 と、当該第 2 のガス透過膜 32 の電解液収容空間 21 A に臨む表面に形成された、作用極 40 に対する対極 35 およびこの対極 35 と分離して設けられた作

用極 40 の電位を制御するための参照極 36 とを備えるものである。この図の例において、21B は、電解液用セル 21 内部の圧力を調整するための開口である。

【0013】このガス検知装置においては、作用極 40 および対極 35 は、例えばポテンショスタット回路 39 に接続されており、このポテンショスタット回路 39 には、抵抗 R を介して参照極 36 も接続されている。

【0014】そして、この定電位電解式ガスセンサ 20 においては、作用極 40 は、金粒子を焼結して得られる金焼結体層よりなるガス拡散電極であり、この金焼結体層の比表面積は、 $4 \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $6 \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0015】金焼結体層の比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である場合には、多孔質シートに対する付着強度が低下するため、ガス拡散電極として用いることができず、一方、金焼結体層の比表面積が $16 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、空気中出力（ベース電流）が増大したり、被検知ガス以外のガスの干渉影響を受けやすくなるため、正確なガス検知を行うことができないなる。

【0016】ガス拡散電極を構成する金焼結体層の厚みは、通常、 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ である。

【0017】このような金焼結体層は、例えば最大粒子径が $4.5 \mu\text{m}$ 以下の金粒子と、例えばフッ素樹脂などの適宜の樹脂バインダーとを、例えば「金粒子：樹脂バインダー」の質量比が $5:1 \sim 20:1$ となる割合で混合した混合材料によってガス透過膜用材料の表面に混合材料層を形成し、この混合材料層を、例えば温度 320°C で焼結処理する手法により製造することができる。

【0018】金粒子として最大粒子径が $4.5 \mu\text{m}$ 以下のものを用いることにより、特定の範囲の比表面積を有する金焼結体層を確実に形成することができるという利点がある。

【0019】対極 35 としては、例えば白金、金、銀、銅、ルテニウム、酸化ルテニウムまたはそれらの混合物などの電極用材料金属よりなる、通常、 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ の厚みを有する金属層よりなる電極を用いることができる。また、参照極 36 としては、例えば白金、金、銀、銅、ルテニウム、酸化ルテニウムまたはそれらの混合物などの電極用材料金属よりなる、通常、 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ の厚みを有する金属層よりなる電極を用いることができる。

【0020】このような対極 35 および参照極 36 を構成する金属層は、例えば（1）最大粒子径が $4.5 \mu\text{m}$ 以下の電極用材料金属の粒子と、例えばフッ素樹脂などの適宜の樹脂バインダーとを混合した混合材料によってガス透過膜用材料の表面に混合材料層を形成し、この混合材料層を焼結処理する手法、（2）真空蒸着法によってガス透過膜用材料の表面に電極用材料金属の薄膜を形成する手法などにより形成することができる。

【0021】第 1 のガス透過膜 31 としては、通常、 5

$0 \sim 300 \mu\text{m}$ の厚みを有する、例えばポリテトラフルオロエチレン樹脂（PTFE 樹脂）製などの多孔質シートを用いることができる。この多孔質シートは、気孔が均一に分散した状態であって、気孔率が $20 \sim 70\%$ 、平均気孔径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0022】また、第 2 のガス透過膜 32 としては、第 1 のガス透過膜 31 と同様の構成の多孔質シートを用いることができる。

【0023】このような構成を有するガス検知装置は、電解液用セル 21 の電解液収容空間 21A 内に、少なくとも作用極 40、対極 35 および参照極 36 が浸された状態となる適宜の量の電解液が収容されることによってガス検知動作が可能となるものであり、そのガス検知動作中においてはポテンショスタット回路 39 により作用極 40 と、参照極 36 との間の電位が一定に保たれており、ガス導入口 11A を介してガス用セル 11 に被検知ガスが導入されると、この被検知ガスが定電位電解式ガスセンサ 20 の第 1 のガス透過膜 31 を透過することによって作用極 40 において電気分解され、この作用極 40 と、対極 35 とにおいて、各々、電気化学反応が起こることに起因して当該作用極 40 および対極 35 との間に流れる電解電流値を制御部において測定し、この電解電流値の大きさと、被検知ガス濃度とが比例関係にあることを利用して被検知ガス濃度を検知することができる。

【0024】以上のガス検知装置においては、定電位電解式ガスセンサ 20 が作用極 40 として特定の比表面積を有する金粒子よりなる金焼結体層が形成されてなるガス拡散電極が設けられているため、後述する実施例の結果から明らかなように、電解液である硫酸水溶液の温度依存性に基づく濃度変化によってガス濃度検知性能が変化することが抑制されることから、高い信頼性のあるガス検知を行うことができる。

【0025】この定電位電解式ガスセンサ 20 は、二酸化硫黄ガス、ホスフィンガスを被検知ガスとして好適に用いることができる。

【0026】以上において、定電位電解式ガスセンサを備えたガス検知装置について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、ガス透過膜の一面に、特定の範囲の比表面積を有し、金粒子を焼結して得られる金焼結体層が形成されてなるガス拡散電極を備えるものであれば、その他の構成部材としては種々のものを用いることができる。

【0027】以下、本発明の作用効果を確認するためにに行った実験について説明する。

【0028】【実験例 1】図 1 の構成に従い、定電位電解式ガスセンサを備えたガス検知装置を作製した。このガス検知装置の定電位電解式ガスセンサにおいては、作用極として、最大粒子径が $4.5 \mu\text{m}$ である金粒子と、樹

脂バインダーとしてフッ素樹脂とを、その質量比が10:1となる割合で混合した混合材料によってガス透過膜用材料の表面に、厚さ100 μ mの混合材料層を形成し、この混合材料層を、例えば温度320℃で焼結処理することによって得られた、比表面積が9.0m²/gである金焼結体層よりなるガス拡散電極を用いた。また、参照極としては、最大粒子径が45 μ mである白金粒子と、樹脂バインダーとしてフッ素樹脂とを、その質量比が5:1となる割合で混合した混合材料によってガス透過膜用材料の表面に、厚さ100 μ mの混合材料層を形成し、この混合材料層を、例えば温度320℃で焼結処理することによって得られた白金黒電極、対極としては、参照極と同様の方法によって得られた白金黒電極を用い、ガス透過膜としては、気孔率40%、気孔径0.3 μ m、厚さ200 μ mのPTFE樹脂製の多孔質シートを用いた。

*

硫酸水溶液の濃度 (質量%)	20	30	40	50	60	70
平衡相対湿度 (%RH)	88.0	75.0	56.1	35.2	16.1	3.4

【0032】〔比較実験例1〕作用極として真空蒸着法によって形成した厚さ0.1 μ mの金薄膜を用いたこと以外は実験例1と同様の方法によって感度と平衡相対湿度との関係を調べた。結果を図2において曲線bにより示す。

【0033】〔実験例2〕被検知ガスをホスフィンガスとしたこと以外は実験例1と同様の方法によって感度と平衡相対湿度との関係を調べた。結果を図3において曲線aにより示す。

【0034】〔比較実験例2〕作用極として真空蒸着法によって形成した厚さ0.1 μ mの金薄膜を用いたこと以外は実験例2と同様の方法によって感度と平衡相対湿度との関係を調べた。結果を図3において曲線bにより示す。

【0035】以上の結果から、作用極としてガス拡散電極を用いた実験例1および実験例2に係るガス検知装置においては、平衡相対湿度が変化しても感度が大きく変化せず、特に、ホスフィンガスを被検知ガスとした実験例2に係るガス検知装置においては、感度が平衡相対湿度に影響されず殆ど一定となっていることがわかる。一方、比較用実験例1および比較用実験例2に係るガス検知装置においては、平衡相対湿度が変化することによって感度が大きく変化していることがわかる。

【0036】以上の実験により、電解液である硫酸水溶液の湿度依存性に基づく濃度変化によってガス濃度検知性能が変化することが抑制されることが確認された。

【0037】

〔発明の効果〕本発明の定電位電解式ガスセンサによれば、特定の比表面積を有する金粒子よりなる金焼結体層が形成されてなるガス拡散電極が設けられており、この

*【0029】このガス検知装置により、二酸化硫黄ガスを被検知ガスとし、濃度が20質量%、30質量%、50質量%、60質量%、70質量%である3.0cm²の硫酸水溶液を電解液としてこの順に用い、各々、被検知ガスに対する1ppm当たりの電界電流値を測定した。なお、用いる電解液を入れ替える際にはとも洗いを1回行った。

【0030】得られた測定値により、硫酸水溶液の濃度が20質量%である場合の電界電流値を基準値とし、この基準値に対する各測定値の相対比で表される感度と、平衡相対湿度との関係を調べた。結果を図2において曲線aにより示す。なお、各濃度の硫酸水溶液の20℃における平衡相対湿度を表1に示す。

【0031】

〔表1〕

ガス拡散電極が作用極として作用するため、電解液である硫酸水溶液の湿度依存性に基づく濃度変化によってガス濃度検知性能が変化することが抑制されることから、信頼性の高いガス検知を行うことができる。

【0038】本発明のガス検知装置によれば、上記の定電位電解式ガスセンサを備えてなるものであるため、信頼性の高いガス検知を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガス検知装置の構成の一例を示す説明図である。

【図2】被検知ガスが二酸化硫黄ガスである場合の感度と平衡相対湿度との関係を示す説明図である。

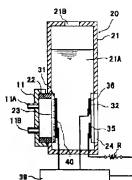
【図3】被検知ガスがホスフィンガスである場合の感度と平衡相対湿度との関係を示す説明図である。

【符号の説明】

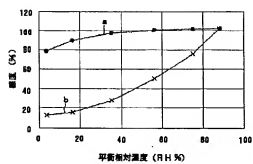
- 11 ガス用セル
- 11A ガス導入口
- 11B ガス排出口
- 20 定電位電解式ガスセンサ
- 21 電解液用セル
- 21A 電解液収容用空間
- 21B 開口
- 22 連結用部材
- 23 第1の開口
- 24 第2の開口
- 31 第1のガス透過膜
- 32 第2のガス透過膜
- 35 対極
- 36 参照極
- 39 ボテンショスタット回路

40 作用部

【図1】



【図2】



【図3】

